

Полученные результаты показывают, что поперечный продув реагента сильно влияет на стационарные тепловые процессы в реагирующих средах и, в частности, может служить эффективным средством повышения порога теплового взрыва.

Авторы благодарят Е. М. Жуховицкого за постановку задачи и внимание к работе.

Поступила в редакцию
10/VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
2. J. R. Parks. J. Chem. Phys., 1961, 34, 1.
3. D. R. Jones. Int. J. Heat Mass Transf., 1973, 16, 1.
4. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1958, 120, 6.

ВЛИЯНИЕ ПОБОЧНОЙ РЕАКЦИИ С МАЛЫМ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕМ НА КРИТИЧЕСКОЕ УСЛОВИЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ОСНОВНОЙ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В. Г. Абрамов, Н. И. Ваганова

(Черноголовка)

Одновременное протекание параллельно с основной реакцией, обладающей значительным тепловым эффектом и способной привести к тепловому взрыву, побочной реакции с малым тепловыделением приводит к тому, что характеристики теплового взрыва в довольно широкой области определяются параметрами обеих реакций. В работе [1] рассмотрен случай, когда обе реакции несамоускоряющиеся и их кинетика описывается уравнением первого порядка. В данной работе исследуется влияние побочной реакции на закономерности теплового взрыва в случае, когда основная реакция автокаталитическая. Реакции предполагаются независимыми, исходный реагент для побочной реакции — добавка или примесь, содержащаяся в основном веществе.

Систему уравнений материального и теплового баланса в предположении об отсутствии градиентов концентрации и температуры можно записать в виде

$$\gamma d\Theta/d\tau = e^{\Theta/(1+\beta\Theta)} (1 - \eta_1)^n (\eta_0 + \eta_1)^m + Q_{21} k_{21} e^{E_{21}\Theta/(1+\beta\Theta)} (1 - \eta_2) - \Theta/\chi, \quad (1)$$

$$d\eta_1/d\tau = e^{\Theta/(1+\beta\Theta)} (1 - \eta_1)^n (\eta_0 + \eta_1)^m,$$

$$d\eta_2/d\tau = k_{21} e^{\Theta/(1+\beta\Theta)} (1 - \eta_2),$$

где $\Theta = E_1/RT_0 \cdot (T - T_0)$ — безразмерная температура; $\tau = k_1(T_0)t$ — безразмерное время; $\gamma = \frac{c_1 m_1 + c_2 m_2}{Q_1 m_1} \frac{RT_0^2}{E}$; $\beta = \frac{RT_0}{E}$; $\chi = \frac{Q_1 m_1}{\alpha s} \frac{E_1}{RT_0^2} k_1(T_0)$; $Q_{21} =$

$= Q_2/Q_1$; $k_{21} = k_2(T_0)/k_1(T_0)$; $E_{21} = E_2/E_1$; $k_i(T_0) = k_{0i} e^{-E_i/RT_0}$; η_1 и η_2 — степени превращения по первой и второй реакциям; m_1 и m_2 — массы исходных веществ.

Запись кинетической функции автокаталитической реакции в виде $(1-\eta_1)^n(\eta_1+\eta_0)^m$ предполагает n -й порядок по исходному веществу и m -й по конечному продукту. При этом величина η_0 , характеризующая степень изотермического самоускорения процесса (степень автокаталичности), имеет смысл начальной концентрации конечного продукта или «затравки» [2].

В области температур, где побочная реакция протекает существенно медленнее основной (малые значения параметра $F=Q_{21}k_{21}$), критическое условие теплового взрыва определяется только параметрами основной реакции. При малом значении параметра γ оно рассчитывается как условие касания прямой теплоотвода и кривой тепловыделения, соответствующей такому значению степени превращения, при котором кинетическая функция имеет максимум [3]. Заданная кинетическая функция достигает максимума при

$$\eta_{\max} = (m-n\eta_0)/(m+n), \quad (2)$$

и, следовательно, критическое условие теплового взрыва имеет вид

$$\kappa_0^* = \Theta_*/\exp[\Theta_*/(1+\beta\Theta_*)](1-\eta_{\max})^n(\eta_0+\eta_{\max})^m. \quad (3)$$

В выражении (3)

$$\Theta_* = (1-2\beta-\sqrt{1-4\beta})/2\beta^2 \quad (4)$$

определяет положение точки касания на температурной оси. В частном случае $m=n=1$, $\beta=0$ [3] $\Theta_* = 1$ и

$$\kappa_0^* = \frac{L}{e(1+\eta_0)^2}. \quad (5)$$

При $\gamma \neq 0$ в выражения (3) и (5) можно ввести дополнительный множитель — поправку на выгорание, расчет которой для случая автокаталитической реакции, проведенный методом Франк-Каменецкого [4], дает величину¹

$$f(\gamma) = 1 + (m+n)/(1+\eta_0) \cdot \pi/\sqrt{2} \cdot \gamma.$$

В другом предельном случае очень быстрого протекания побочной реакции за время ее прохождения превращением основного вещества и потерями тепла в окружающую среду можно пренебречь. При этом достигаемый разогрев практически равен адиабатическому разогреву этой реакции $\Theta_a = Q_{21}/\gamma$.

Рассмотрим случай, когда адиабатический разогрев побочной реакции превышает величину Θ_2 (рис. 1), определяемую вторым пересечением прямой теплоотвода при $\kappa = \kappa_0^*$, касательной с кривой максимального тепловыделения q_{\max} , с кривой начального тепловыделения основной реакции q_0 . При этом скорость тепловыделения основной реакции определяется некоторой точкой A . Если прямая теплоотвода в рассматриваемом случае оказывается выше точки A (рис. 1, i), вещество начинает охлаждаться. Стадия охлаждения при малых γ также протекает практически без изменения концентрации основного вещества, так как время тепловой релаксации меньше характерного времени химической реакции, и скорость тепловыделения на стадии охлаждения близка к кривой q_0 . После достижения точки B , соответствующей минимуму разогрева, начинается участок квазистационарного подъема температуры, траектория которого близка к прямой теплоотвода [3]. На этом участке существенно изменение концентрации основного вещества. До-

¹ Необходимое при вычислении поправки время нахождения системы вблизи критического условия определялось с момента достижения критического условия ($\Theta=1$) и оказалось вдвое меньше величины, полученной в [4].

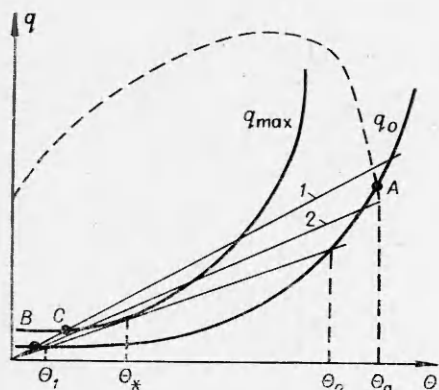


Рис. 1. Диаграмма Семенова.

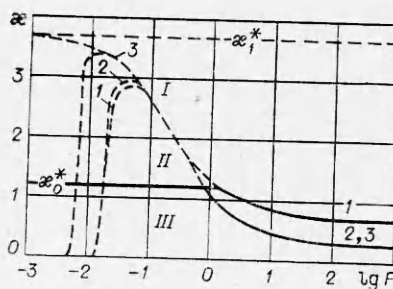


Рис. 2. Зависимость χ_{kp}^* от F ; $\eta_0=0,1$, $E_{21}=1$.
 1 — $\theta_a=4$, $\gamma=10^{-3}$; 2 — $\theta_a=5$, $\gamma=-10^{-3}$; 3 — $\theta_a=5$, $\gamma=10^{-4}$.

стижение концентрации $\eta_1=\eta_{max}$ соответствует второму максимуму разогрева (точка C), после чего температура падает до нуля.

Если же прямая тепловода оказывается ниже точки A (рис. 1, 2), преобладание скорости тепловыделения над скоростью тепловода приводит к быстрому ускорению процесса и, следовательно, к тепловому взрыву. Автокаталитический характер процесса при этом не проявляется, квазистационарный участок разогрева отсутствует. Таким образом, в рассматриваемом предельном случае при достаточно больших значениях θ_a возможно возникновение теплового взрыва при очень малых степенях превращения основной реакции. Критическое условие теплового взрыва при этом есть условие прохождения прямой тепловода через точку A и определяется выражением

$$\chi_{пред}^* = \theta_a e^{-\frac{\theta_a}{1+\beta\theta_a}} \frac{1}{\eta_0^m}. \quad (6)$$

При $\theta_a > \theta_2$ это выражение дает значения $\chi^* < \chi_0^*$. С увеличением θ_a различие усиливается.

С уменьшением параметра F скорость побочной реакции падает, потери тепла в окружающую среду становятся все более существенными, температура θ_a уже не достигается. В соответствии с этим значения параметра χ , при которых происходит взрыв на первом максимуме разогрева, увеличиваются. Зависимость $\chi^*(F)$ в промежуточной области, как и в [1], определяется численным решением системы уравнений (1). На рис. 2 представлены кривые зависимости $\chi^*(F)$. Все численные расчеты здесь и далее проводились для автокаталитической реакции первого порядка, при $\beta=0$ параметр γ , за исключением оговоренных случаев, был равен 10^{-3} . Поскольку при малых значениях γ степень превращения вещества в основной реакции за время прохождения побочной реакции мала и автокаталитический характер основной реакции не проявляется, приведенные на рис. 2 результаты с учетом поправки на величину² η_0 совпадают с результатами [1].

При некотором значении F кривая $\chi^*(F)$ пересекается с прямой χ_0^* , которая определяет критическое условие левее точки пересечения. Продолжение кривой $\chi^*(F)$ левее точки пересечения представляет собой границу, отделяющую область взрыва на первом максимуме

² Если все уравнения системы (1) при $\eta_1=0$ разделить на η_0^m и ввести эту величину в переменную τ и параметры χ , k_{21} и γ , она преобразуется в систему уравнений, рассмотренную в [1].

(область I на рис. 2) от области взрыва на втором максимуме (рис. 2, II). В области III процесс протекает в невзрывном режиме, кривая $\Theta(\tau)$ имеет два максимума разогрева.

При $\gamma \rightarrow 0$ кривая $\kappa^*(F)$ с уменьшением величины F приближается к другой асимптоте

$$\kappa_1^* = \frac{1}{e\eta_0^m}, \quad (7)$$

определяемой условием касания прямой теплоотвода с кривой начального тепловыделения основной реакции. При этом величина первого максимума в областях II и III уменьшается, но формально он существует во всей области изменения F . При реальных значениях γ области II и III имеют левую границу, связанную с тем, что изменение концентрации основного вещества и ускорение этой реакции проявляются раньше, чем начнется уменьшение температуры из-за выгорания вещества побочной реакции.

С уменьшением адиабатического разогрева побочной реакции критическое значение параметра κ при больших F приближается к величине κ_0^* и при $\Theta_a = \Theta_2$ сравнивается с ней. При $\Theta_a < \Theta_2$ побочная реакция уже не влияет на критическое условие теплового взрыва, хотя продолжает оказывать влияние на поведение кривой $\Theta(\tau)$ и величину периода индукции. Кривая $\kappa^*(F)$ в этом случае является границей, разделяющей области взрыва на первом и втором максимумах. Правая асимптота этой кривой с уменьшением величины Θ_a приближается к прямой κ_1^* , достигает ее при $\Theta_a = \Theta_*$ и затем вновь опускается (рис. 3). При $\Theta_a = \Theta_1$ она вновь совпадает с прямой κ_0^* . Однако между случаями $\Theta_a > \Theta_*$ и $\Theta_a < \Theta_*$ имеется некоторое различие, заключающееся в том, что в области взрыва на первом максимуме, т. е. при $\kappa > \kappa^*(F)$, в первом случае процесс развивается нестационарно, в то время как во втором случае может иметь место квазистационарный режим, приводящий к увеличению периода индукции.

При $\Theta_a < \Theta_1$ правая асимптота кривой $\kappa^*(F)$ лежит ниже критического условия (см. рис. 3, 3), т. е. при больших значениях F кривые разогрева во взрывном режиме уже не могут иметь предварительного максимума. При средних значениях F , где скорости тепловыделения обеих реакций при начальной температуре соизмеримы, область взрыва

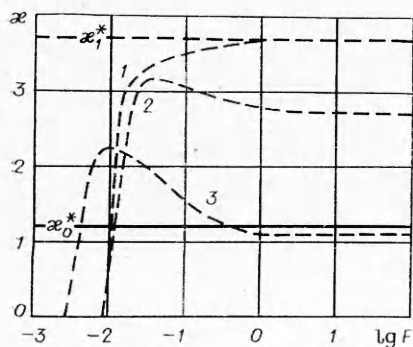


Рис. 3. Зависимость $\kappa_{кр}$ от F ; $\eta_0 = 0,1$, $E_{21} = 1$.
1 — $\Theta_a = 1$; 2 — $\Theta_a = 2$; 3 — $\Theta_a = 0,1$.

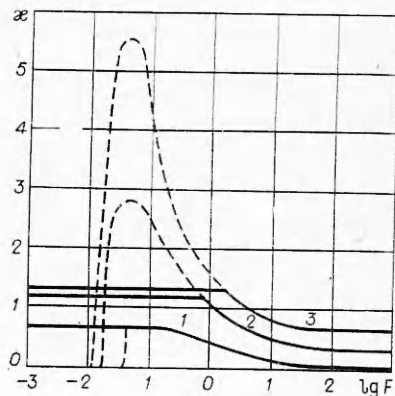


Рис. 4. Зависимость $\kappa_{кр}$ от F ; $\Theta_a = 5$, $E_{21} = 1$.
1 — $\eta_0 = 0,5$; 2 — $\eta_0 = 0,1$; 3 — $\eta_0 = 0,05$.

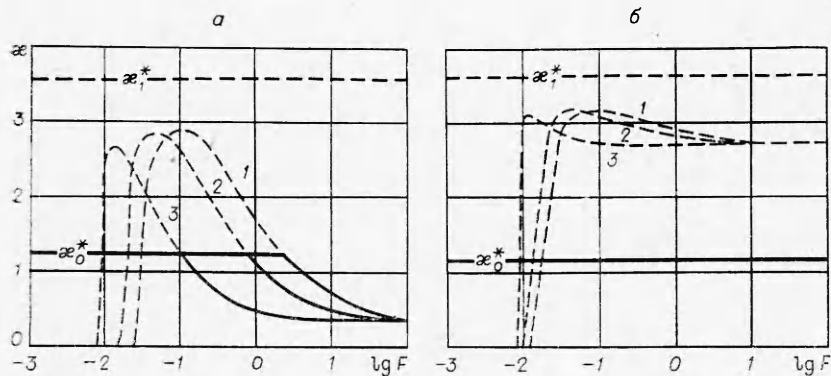


Рис. 5. Зависимость $\kappa_{кр}$ от F ; $\eta_0=0,1$, $\Theta_a=5$ (а) и $\Theta_a=2$ (б).
 1 — $E_{21}=0,33$; 2 — $E_{21}=1$; 3 — $E_{21}=3$.

на втором максимуме сохраняется, но с уменьшением Θ_a она уменьшается и исчезает. Область существования двух максимумов под пределом теплового взрыва существует при любых Θ_a .

На рис. 4 показана зависимость критического условия теплового взрыва от степени автокаталитичности основной реакции. Изменение η_0 в широких пределах практически не влияет на положение переходной области, изменяется лишь критическое значение κ в соответствии с выражениями (5) и (6). С уменьшением автокаталитичности процесса область взрыва на втором максимуме уменьшается. При $\eta_0 \approx 0,5$ эта область исчезает, квазистационарный характер процесса во взрывных режимах не проявляется.

Увеличение энергии активации побочной реакции приводит к смещению переходной области в сторону меньших скоростей этой реакции, уменьшение — в сторону больших скоростей (рис. 5, а). Так, увеличение энергии активации в 3 раза приводит к тому, что критическое условие теплового взрыва начинает определяться величиной κ_0^* при значениях F , примерно в 8 раз меньших, чем в случае $E_1=E_2$. При уменьшении E_2 в 3 раза предельное значение параметра F увеличивается также примерно в 3 раза. При малых тепловых эффектах побочной реакции ее энергия активации на положение кривой $\kappa^*(F)$ практически не влияет (рис. 5, б).

Таким образом, побочная реакция с малым тепловыделением оказывает влияние на критическое условие теплового взрыва основной автокаталитической реакции лишь при значениях адиабатического разогрева, превышающих некоторую минимальную величину, определяемую выражением

$$\Theta_a \exp\left(-\frac{\Theta_a}{1+\beta\Theta_a}\right) = \Theta_* \exp\left(-\frac{\Theta_*}{1+\beta\Theta_*}\right) \cdot \frac{\eta_0^m}{(1-\eta_{\max})^n (\eta_0 + \eta_{\max})^m}.$$

Ниже приведено несколько значений этой величины для автокатализа первого порядка при $\beta=0$:

η_0	0,5	0,1	0,01	0,001
$\Theta_{a \min}$	1,55	3,30	6,05	8,60

Видно, что минимальный адиабатический разогрев побочной реакции, при котором она начинает влиять на критическое условие теплового взрыва основной реакции, довольно быстро растет с увеличением автокаталитичности, и при $\eta=10^{-2} \div 10^{-3}$ необходимы такие разогревы, при которых побочную реакцию уже нельзя считать слабой.

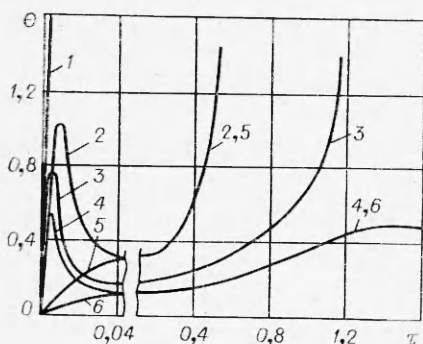


Рис. 6. Изменение разогрева со временем;
 $\Theta_a = 4, \eta_0 = 0.1, E_{21} = 1.$
 1 — $\kappa = 1.34, k = 0.25$; 2 — $\kappa = 2, k = 0.044$; 3 — $\kappa = 1.34,$
 $k = 0.089$; 4 — $\kappa = 1, k = 0.089$; 5 — $\kappa = 2, k = 0.25 \cdot 10^{-2}$;
 6 — $\kappa = 1, k = 0.25 \cdot 10^{-2}.$

ные значения параметра F составляют ~ 1 и ~ 10 , при $E_2 = 3E_1$ переходная область смещается на порядок в сторону меньших F , при $E_1 = 3E_2$ — примерно на полпорядка в сторону больших F .

Влияние побочной реакции на вторую характеристику теплового взрыва — период индукции — наиболее сильно проявляется при переходе из области взрыва на первом максимуме в область взрыва на втором максимуме (см. рис. 2, I, II). Как отмечалось выше, в области I разогрев побочной реакции достаточен для возбуждения взрыва при начальной скорости основной реакции, автокаталитический характер процесса не проявляется, период индукции мал. В области II, где разогрев побочной реакции недостаточен для возбуждения взрыва, за первым максимумом следует стадия охлаждения с последующим квазистационарным подъемом температуры, что приводит к увеличению периода индукции. Различие в периодах индукции особенно велико вблизи предела теплового взрыва. Это хорошо видно на кривых 1 и 3 рис. 6, рассчитанных для близких значений параметра F . Благодаря большой протяженности квазистационарного участка влияние побочной реакции на период индукции несущественно, что видно из сравнения кривых 4 и 6, рассчитанных для сильно различающихся значений параметра F при $\kappa = 1$ (под пределом теплового взрыва).

По мере удаления от предела в область взрыва продолжительность квазистационарного участка сокращается, периоды индукции уменьшаются [3]. Однако, как видно из кривых 2 и 5, пока квазистационарный участок остается определяющим, влиянием побочной реакции на период индукции можно пренебречь. Это позволяет для расчета временных характеристик в областях II и III использовать выражения, полученные в работах [3, 5, 6].

При малых значениях γ время тепловой релаксации меньше характерного времени химической реакции, и поэтому стадия охлаждения после первого максимума идет практически до точки первого пересечения прямой теплоотвода с кривой начального тепловыделения основной реакции (точка B на рис. 1), а критическое условие теплового взрыва в области больших значений F определяется выражением (6). В общем случае охлаждение может сопровождаться существенным изменением концентрации основного вещества, что влечет за собой поворот кривой тепловыделения вдали от точки B и изменение критического значения параметра κ . Однако, как показали расчеты, такая ситуация оказывается возможной лишь в случае очень слабого автокатализа и при больших γ , т. е. на грани вырождения явления теплового взрыва. Так, при $\eta_0 = 0.5$ и $\gamma = 0.05$ отклонение скорости тепловыделения в стадии охлаждения от кривой q_0 приводит к отличию критического условия от выражения (6) всего на 5%.

Поступила в редакцию
 12/VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. ФГВ, 1978, 14, 3, 124.
2. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Киорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1974.
3. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1958, 120, 5, 1068; ЖФХ, 1960, 34, 10, 2235.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
5. С. И. Худяев. НТПГВ, 1965, 1, 70.
6. И. С. Любченко. Докл. АН СССР, 1969, 188, 4, 842.

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПРИ ПРОТЕКАНИИ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В. Г. Абрамов, Н. Г. Самойленко, В. Б. Соломонов

(Черноголовка)

В работах [1, 2] рассмотрены закономерности теплового взрыва в проточном реакторе идеального смешения при протекании несамоускоряющихся реакций и показана возможность применения результатов классической теории теплового взрыва при исследовании динамического поведения проточных систем. В настоящей работе анализируется поведение проточного реактора идеального смешения, в котором протекает автокаталитическая реакция. Для описания энергетического и материального баланса реактора использовалась следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} \gamma \cdot \alpha \Theta / \alpha \tau &= \exp[\Theta / (1 + \beta \Theta)] (1 - \eta)^m (\eta_0 + \eta)^n - \Theta / Se = F(\Theta, \eta), \\ \alpha \eta / \alpha \tau &= \exp[\Theta / (1 + \beta \Theta)] (1 - \eta)^m (\eta_0 + \eta)^n - \eta / Da = G(\Theta, \eta). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь Θ — разогрев; η — глубина превращения; τ — время; Se , Da , β , γ — параметры [1—3]; $\varphi(\eta, \eta_0) = (1 - \eta)^m (\eta_0 + \eta)^n$ — кинетическая функция. Параметр η_0 в такой форме записи кинетической функции имеет смысл начальной концентрации конечного продукта [4].

Как показано в работе [3], в области невырожденного теплового взрыва (при достаточно малых значениях β и γ [5]) неизотермическое протекание автокаталитических реакций характеризуется наличием стадии квазистационарного развития процесса, в которой скорость тепловыделения практически равна скорости теплоотвода. Динамику процесса удобно анализировать на фазовой диаграмме Θ, η с использованием изоклины теплового равновесия $F(\Theta, \eta) = 0$, возможные типы которой в случае автокаталитических реакций показаны на рис. 1. Изоклина теплового равновесия является геометрическим местом точек всех стационарных состояний реактора. При малых значениях параметра Se вид изоклины таков, что стационарные состояния являются низкотемпературными (кривая 5). С ростом параметра Se появляется замкнутая изолированная кривая высокотемпературных стационарных состояний — «изола» (см. рис. 1, 4), которая при некотором значении параметра Se смыкается с низкотемпературной ветвью (кривая 3). Слияние происходит в точке S с координатами

$$\eta_s = (n - m \eta_0) / (n + m), \quad \Theta_s = 4 / (1 + \sqrt{1 - 4\beta})^2 \quad (2)$$